

Efeito do substituinte e do solvente no Equilíbrio Conformacional de ceto-sulfonas 4'-substituídas

Carlos Rogério Cerqueira Júnior¹ (IC), Paulo Roberto Olivato¹ (PQ)*, Elisângela Vinhato¹ (PG), Julio Zukerman-Schpector² (PQ), Maurizio Dal Colle³ (PQ).

¹ Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, *e-mail: prolivat@iq.usp.br, ² Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, ³ Dipartimento di Chimica, Università di Ferrara, Ferrara, Itália.

Palavras Chave: análise conformacional, RMN, ceto-sulfonas

Introdução

A análise conformacional das 2-fenilsulfonyl-ciclohexanonas-4'-substituídas **Figura 1**, através de RMN de ¹H, difração de raios X e cálculos *ab initio* tem como objetivo compreender como a mudança na densidade eletrônica no átomo de enxofre ao longo da série afeta a estabilidade relativa dos confôrmeros presentes em solução.

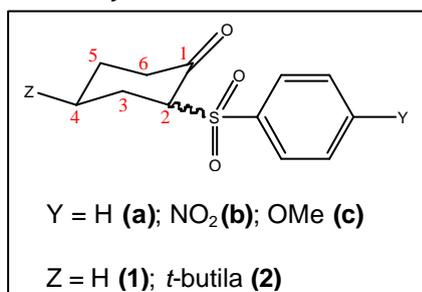


Figura 1. Compostos estudados.

Resultados e Discussão

Os espectros de RMN de ¹H foram adquiridos em solventes de polaridade crescente (CCl₄, CDCl₃, CD₂Cl₂ e CD₃CN). Empregando-se o método de Eliel¹, as proporções dos confôrmeros *axial* e *equatorial* foram estimadas a partir dos deslocamentos químicos (δ) e da largura a meia altura, correspondente à soma das constantes de acoplamento vicinais e longa distância. Observa-se que em solvente de baixa polaridade há um predomínio da conformação *axial* (65%). O aumento da polaridade do solvente, assim como a presença de um substituinte atraente de elétrons (NO₂), provoca um aumento progressivo na proporção da conformação *equatorial*. Deve-se ressaltar que os resultados obtidos por RMN de ¹H são concordantes com os resultados obtidos por infravermelho².

Os cálculos *ab initio* (HF/6-31G**) indicaram que para os compostos **1a**, **1b** e **1c** havia uma maior proporção da conformação *axial* em relação à *equatorial*.

Constatou-se por difração de raios X do derivado **2b** (**Figura 2**) que a presença da *t*-butila não provoca distorções na conformação cadeira da ciclohexanona, de modo que se torna válido o uso dos análogos **2a**, **2b** e **2c** como compostos de referência para o método de Eliel.

A preponderância da conformação *axial* sobre a *equatorial* deve-se à interação eletrostática e orbitalar entre O^{δ-}_(SO₂) e C^{δ+}_(CO), que ocasiona um contato à curto destes átomos em relação à soma dos raios de van der Waals. Adicionalmente, a conformação *equatorial* é desestabilizada devido à aproximação entre O^{δ-}_(SO₂) e O^{δ-}_(CO), que origina um Efeito de Campo Repulsivo entre estes átomos. No solvente de maior polaridade (CD₃CN) ocorre a minimização desse efeito repulsivo, tornando o confôrmero *equatorial* majoritário.

Um substituinte atraente de elétrons no anel aromático induz uma diminuição na densidade eletrônica ao redor do grupo sulfonyl, provocando um aumento na proporção da conformação *equatorial* em todos os solventes utilizados.

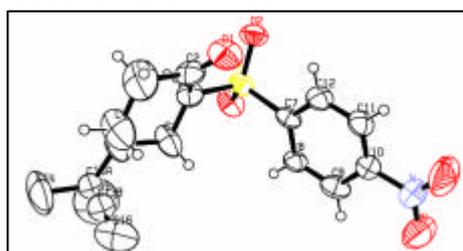


Figura 2. Representação ORTEP do composto **2b**.

Conclusões

A análise por RMN confirmou a existência de equilíbrio conformacional, havendo predomínio da conformação *axial* em solvente de menor polaridade e da *equatorial* em solvente de maior polaridade.

Agradecimentos

CNPq e FAPESP.

¹ Eliel, E. L.; Allinger, N. L.; Angyal, S. J. e Morrison, G. A. *Conformational Analysis*, London, **1965**.

² Cerqueira Jr, C. R.; Olivato, P. R.; Vinhato, E.; Dal Colle, M. *22ª Semana da Química*, IQ-USP, **2005**.